

IMPROVED PREPARATION OF SYNTHETIC GAS FOR AMMONIA

Patent Number: JP53082690
Publication date: 1978-07-21
Inventor(s): TAKAHASHI FUTOSHI; others: 06
Applicant(s): CHIYODA CHEM ENG & CONSTR CO LTD
Requested Patent: JP53082690
Application Number: JP19760158198 19761229
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B2/14; C01B2/30; C10G11/28
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To intend a saving of fuel and an alleviation of the first modifying device condition, by carrying out the first steam modification of raw material HC in an external heating type or heat exchange type steam modifying device, and simultaneously utilizing gas-flowed out from the second modifying device as a heat source of heat exchange type steam modifying device.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—82690

⑪Int. Cl.²
C 01 B 2/14
C 01 B 2/30
C 10 G 11/28

識別記号

⑫日本分類
14 C 42
17 B 22

庁内整理番号
6579—41
6946—46

⑬公開 昭和53年(1978)7月21日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭改良されたアンモニア合成ガスの製造方法

⑮特 願 昭51—158198

⑯出 願 昭51(1976)12月29日

⑰発 明 者 高橋太

川崎市高津区向ヶ丘430 宮前
平グリーンハイツ52—103号

同

守屋信男

横浜市西区宮ヶ谷25—2 三ツ
沢ハイタウン1—413号

同

鈴木昭

東京都大田区中馬込1—12—13
馬込コーポラス404号

⑱発 明 者 坂本隆

埼玉県入間郡福岡町霞ヶ丘 公
団住宅24—1号

同

田崎稔

海老名市さつき町17—404号

同

白井喬彦

横浜市鶴見区下末吉5—5—19

同

藤井武

東京都北区赤羽台4—17—18—
1223号

⑲出 願 人 千代田化工建設株式会社

横浜市鶴見区鶴見町1580番地

⑳代 理 人 弁理士 久保田藤郎

明 細 書

1. 発明の名称

改良されたアンモニア合成ガスの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 原料炭化水素を一次改質装置にて一次水蒸気改質し、次いで得られた改質ガスを空気とともに二次改質装置に導入し、該二次改質装置内で部分燃焼および二次水蒸気改質を行なつてアンモニア合成ガスを製造する方法において、原料炭化水素の一次水蒸気改質を外熱式水蒸気改質装置ならびに熱交換器型水蒸気改質装置にて行なうとともに、二次改質装置より流出するガスの廃熱を前記熱交換器型水蒸気改質装置の熱源として用いることを特徴とする改良されたアンモニア合成ガスの製造方法。

2. 原料炭化水素の一次水蒸気改質を、まず外熱式水蒸気改質装置にて行ない、次いで熱交換器型水蒸気改質装置にて行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 原料炭化水素の一次水蒸気改質を、まず熱交換器型水蒸気改質装置にて行ない、次いで外熱式水蒸気改質装置にて行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

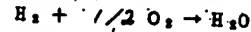
4. 原料炭化水素の一次水蒸気改質を、原料炭化水素の一部を外熱式水蒸気改質装置にて行ない、その残部を並列的に熱交換器型水蒸気改質装置にて行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は改良されたアンモニア合成ガスの製造方法に関し、詳しくはアンモニア合成ガス製造工程における二次改質装置より流出するガスの廃熱を利用しうる熱交換器型の水蒸気改質装置を用いて原料の炭化水素を水蒸気改質することによつて、燃料の節約および一次改質装置の条件の緩和等を図ることのできるすぐれたアンモニア合成ガスの製造方法に関する。

従来からガスあるいはナフサ留分等の炭化水素を原料として水蒸気改質し、これに空気中の窒素を混合してアンモニア合成ガスを製造する方法は

(3) 酸化反応



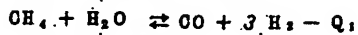
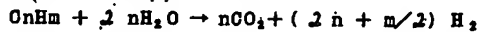
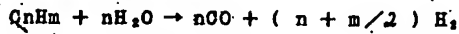
これら(1)、(2)の化学反応の進行程度は一般に温度、圧力およびそれぞれの反応に係る成分の濃度による。たとえば(1)の水蒸気改質反応は温度が高い程、圧力が低い程またスチームの割合が多い程進行する。一方、アンモニア合成反応 ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + Q$) は圧力が高い程また合成ガス (N_2 および H_2) の純度が高く、温度が低い程速やかに進行する。従つて、水蒸気改質反応はできるだけ未反応のメタンを少なくすることおよび窒素を供給するために加えられる空気の量をアンモニア合成反応にとって有利な水素-窒素モル比 ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 3.0$) となるように調節することが望ましい。

従来から用いられている外熱式の一次水蒸気改質装置は原料炭化水素と水蒸気を混合し、該混合物を一次改質反応開始に必要な温度 ($400 \sim 500^\circ\text{C}$) に予熱し、次いで触媒 (例えばニッケル系触媒) を充填した反応管、すなわち触媒管に導き、全壁面を耐火レンガで内張りした構築炉内

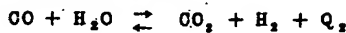
よく知られている。この方法は通常、原料炭化水素に一次および二次の水蒸気改質を行なうことによつて達成される。まず、一次の水蒸気改質は外熱式の水蒸気改質装置により行ない、次いで二次の水蒸気改質は一次水蒸気改質により得た改質ガスにアンモニア合成ガス原料として必要な量の窒素ガスを含む量の空気を混入して二次改質装置に導き、ここで該空気中の酸素にて改質ガスを部分燃焼して酸素を消費するとともに、それに伴う発熱によつて改質ガス中の残存メタンを水蒸気改質することによつて行なわれる。

ここで、原料である炭化水素と導入するスチームおよび空気との間では下記の一連の反応が進行する。

(1) 水蒸気改質反応



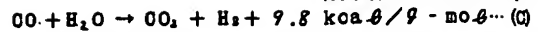
(2) シフト反応



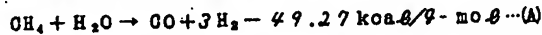
の炉壁に設けられたバーナーにより加熱し、水蒸気改質反応に必要な反応熱および昇温を行なう。通常は未反応のメタンを少なくすることが望まれるので、一次改質装置では高スチーム流量および高温が要求され、その結果一次改質装置出口ガス中の未反応メタン量は乾容量基準で約10%程度となる。このように一次改質装置において外熱式にて高温を維持するためには多くの熱量を必要とし、多量の良質の化石燃料を燃焼させなければならなかつた。一方、前記一次改質装置を出た改質ガスは二次改質装置に入り、ここで導入された該空気中の酸素と部分燃焼して、前記酸化反応(2)に伴う発熱によつて改質ガス中の未反応メタンはさらに二次の水蒸気改質が行なわれる。その結果、二次改質装置を流出するガスは未反応メタンとして乾容量基準で約0.2%、温度約1000℃のものとなる。この高温のガスは後続の一酸化炭素転化反応器の入口温度条件360~380℃にまで急冷される。この高温ガスの冷却に際して放出される廃熱は廃熱ボイラーで熱回収されスチーム発

生に利用されていた。しかし、一般にボイラーなどでスチームを発生させるにはあまり良質の燃料を必要としない。この点から考えると、上記の従来方法は一方の一次改質装置にて多量の良質燃料を必要とし、しかも他方の二次改質装置内で貴重な改質ガス中の水素を部分燃焼させて得た熱量をスチーム発生にのみしか利用しえないため、エネルギーコストの点から極めて悪い方法であり、エネルギー効率の点からも良い方法とは言い難い。

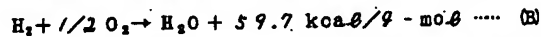
そこで本発明者らは、一次改質装置における燃料消費を抑え、しかも二次改質装置から流出するガスの廃熱を有効に利用してアンモニア合成ガスを製造する方法を開発すべく鋭意、研究を重ねた。その結果、二次改質装置から流出するガスの廃熱を一次改質装置における熱源として利用することによつて良質の燃料を節約できることがわかつた。しかし、また本発明者らは、二次改質装置に導入する空気量をアンモニア合成ガス原料として必要な化学量論窒素量として、従来法にしたがつて部分燃焼および二次水蒸気改質を行なつた場合には、



得られるアンモニア合成ガスの廃熱のみで一次水蒸気改質を行なわせることは熱力学的に不可能であることをも見出した。この点を熱力学的にさらに説明すれば次のとおりである。まず、物質収支を考慮すると、一次改質装置内では下記の水蒸気改質反応 (A式) が起り、



二次改質装置内では (A式) の水蒸気改質反応と下記の水素の燃焼反応 (B式) が同時に進行する。



具体的にはメタン / g - mo を水蒸気改質すると生成する水素は 4 g - mo となり、化学量論的空気必要量は水素対酸素比を理論値 3 とした場合、メタン / g - mo に対して約 1.45 g - mo 相当となる。なお、水素生成量がメタン / g - mo に対して 4 g - mo となるのは、メタンの水蒸気改質反応 (A式) にて生成する 3 g - mo と、同時に生ずる 1 g - mo の一酸化炭素の変成反応 (C式) によつて発生する 1 g - mo の合計量が最終の水素生成量となるからである。

そこで本発明者らは、一次水蒸気改質の熱源として二次改質装置からの廃熱を利用するとともに、不足分を従来の外熱方式にて補うことを発案し、本発明を完成するに至つたのである。

すなわち本発明は、原料炭化水素を一次改質装置にて一次水蒸気改質し、次いで得られた改質ガスを空気とともに二次改質装置に導入し、該二次改質装置内で部分燃焼および二次水蒸気改質を行なつてアンモニア合成ガスを製造する方法において、原料炭化水素の一次水蒸気改質を外熱式水蒸気改質装置ならびに熱交換器型水蒸気改質装置に行なうとともに、二次改質装置より流出するガスの廃熱を前記熱交換器型水蒸気改質装置の熱源として用いることを特徴とする改良されたアンモニア合成ガスの製造方法を提供するものである。

本発明の方法において、天然ガスあるいは石油中のナフサ留分などの原料炭化水素の一次水蒸気改質は外熱式水蒸気改質装置ならびに熱交換器型水蒸気改質装置を併用して行なうが、その使用の順序は任意であり、両装置を直列あるいは並列に

次に熱収支の点を考慮すると、まず反応熱的には (A式) の反応によりメタン / g - mo あたり

49.27 kcal の熱量を外部より与える必要があり、二次改質装置内における水素の部分燃焼により発生する熱量はメタン / g - mo あたり 35.2 kcal となる。一方、保有顕熱的には入口温度をメタンおよび水蒸気については 450℃、空気については 550℃ とし、アンモニア合成ガスの出口温度を 500℃ とした場合、持込保有顕熱はメタン / g - mo あたり約 13.9 kcal であり、持出保有顕熱は約 19.5 kcal である。

本発明者らは以上の事実を充分に検討した結果、二次改質装置からの廃熱では反応熱的にも保有顕熱的にも一次水蒸気改質に必要な熱量の約 7% しかまかなえないことがわかつたのである。実際上は、二次改質反応装置出口において一酸化炭素の変成反応 (C式) が進行していることから多少は熱的に有利とはなつてゐるが、それも 5% 程度しか期待できない。

設置して行なえばよい。本発明の方法の具体的な様態としては第 1～第 3 図に示す如くである。第 1 図、第 2 図は両装置を直列に設置したものであり、第 3 図は並列に設置したものである。第 1 図についてさらに詳しく説明すれば次のとおりである。まず、原料炭化水素 (a) とリサイクルガス (b) が原料加熱器 1 にて加熱され、次いで脱硫装置 2 に導かれて原料中の硫黄分が除去される。これらの脱硫装置に関しては、たとえば硫黄分の少ないようなガスないしはナフサ分などの原料の場合には、必ずしも複雑な装置は必要とせず、また通常はリサイクルガスを導入する必要もなく後述する工程の操作を円滑に行なうことができる。加熱、脱硫された原料はスチーム (c) とともに外熱式水蒸気改質装置 3 に導入されて該装置内の炉壁に設けられているバーナーにより加熱され一部分が水蒸気改質される。さらに、熱交換器型水蒸気改質装置 4 に導いてここで二次改質装置 5 からの廃熱を利用して水蒸気改質を行ない、一次の水蒸気改質を終了する。従来の方法では一次水蒸気改質を外熱式

水蒸気改質装置3のみで行なつていたため、該装置内の温度を高温にする必要があり、燃料としても良質のものをいなければならず、また多量の燃料を用いなければならなかつた。しかも、装置内部の反応条件が厳しく、内圧と外圧との差圧を $20 \sim 40 \text{ kg/cm}^2$ としなければならず、そのため装置内の反応管等の肉厚を厚くする必要があつた。その点、本発明の方法によれば、外熱式水蒸気改質装置3内の温度はあまり高くする必要はなく、該装置内の加熱は後述する熱交換器型水蒸気改質装置4内の水蒸気改質を効率よく進行させるための予熱として行なうものである。従つて、外熱式の改質装置3内で消費すべき燃料は少量でよく、しかも反応条件も緩和されるため反応管等の肉厚をうすく、またグレードを下げることが可能となる。一方、該熱交換器型改質装置にあつては内圧と外圧との差圧が 5 kg/cm^2 以下に抑えることができるので反応管の肉厚を著しくうすくでき、グレードを極端に下げることが可能となる。

しかし、本発明の方法では後述する二次改質装

置5において改質ガスを部分燃焼する際に導入する空気量をアンモニア合成ガス中の水素と窒素の割合が水素/窒素=3.0となるように制限しなければならない関係上、熱交換器型水蒸気改質装置4にて利用できる廃熱には一定の限度があり、不足熱量を外熱式の水蒸気改質装置3にて補うことが必要である。

なお、本発明の方法において用いることのできる熱交換器型の水蒸気改質装置としては特に制限はないが、熱伝導率の良好な装置、たとえば第4図に示すような装置が好適に使用される。

第4図について説明すれば、まず図13は加熱された原料炭化水素の入口15、出口16および熱源として用いられる二次改質装置から流出する加熱ガスの入口17、出口18を具備し、さらに加熱ガス室の内壁に断熱層14が設けられている。原料炭化水素を水蒸気改質する複数の触媒管19は管板25で支持され、管内にほぼ垂直に配設された金属製管であり、他端は細管22により改質ガスマニホールド20と接続されていて出口16

に通じている。すなわち、水蒸気改質したガスは下部の前記改質ガスマニホールド20に集中され、出口16より系外へ排出される。

さらに、細管22は単なる連結の目的のみならず、熱膨張による伸びを吸収する大事な役割を有するものである。また、管板25を取付けることにより管内は2室に隔離され、熱源として用いられるガスは入口17より下方の加熱ガス室に入り、触媒管19に付属された伝熱促進機構、例えばパツフル24などにより伝熱効果が促進され、有効的に熱移動がなされたのち出口18を経由して系外へ排出される。なお、オリフイス26は原料の炭化水素および水蒸気の混合物が触媒管19に均等に流入すべく工夫されたものである。

上記の如く、一次水蒸気改質して得られた改質ガスは空気(a)とともに二次改質装置5に導入される。ここで、改質ガスは空気中の酸素と部分燃焼して約 1000°C の高温を得るとともに、水素の燃焼によつて生じた水蒸気あるいは必要に応じて装置内に導入した水蒸気により残存メタン等を二

次水蒸気改質する。この際、導入すべき空気量は前述の如く生成されるアンモニア合成ガス中の水素/窒素=3.0となるように調節することが望ましい。二次水蒸気改質後、装置を流出する高温のガスは前述の熱交換器型水蒸気改質装置4に導入して熱源として利用し、温度を低下せしめてから必要に応じて第一廃熱スチーム発生器6を通してさらに温度を低下させ、続いて高温一酸化炭素転化反応器7、第二廃熱スチーム発生器8、低温一酸化炭素転化反応器9、第三廃熱スチーム発生器10、脱炭酸ガス装置11、メタン化反応器12等を通してガス中の一酸化炭素、炭酸ガス、残存メタン等を十分に除去して純度の高いアンモニア合成ガスとしてアンモニア合成反応装置へ送ることとなる。

本発明の方法の別の図様である第2図のプロセスは、一次水蒸気改質にあつて、原料炭化水素をまず熱交換器型水蒸気改質装置4に導入し、次いで外熱式水蒸気改質装置3に導くものであり、この点において第1図のプロセスと順序が逆であ

るが本質的には何ら異なるものではないが、廃熱の利用率が第1図の場合に比して高くなり、良質燃料の低減化が期待される。なお、その他の工程は第1図のプロセスと同様である。

また、本発明のさらに別の態様である第3図のプロセスは、一次水蒸気改質にあつて原料炭化水素を二分して一部を外熱式水蒸気改質装置3に、残部を熱交換器型水蒸気改質装置4に導くものである。なお、他の工程は第1図、第2図のプロセスと同様である。

以上のように、本発明の方法を使用すれば、廃熱の有効利用、外熱式水蒸気改質装置の簡略化等が実現される。

本発明の方法を使用した際の効果をさらに詳しく述べれば次の如くである。

まず、二次改質装置5から流出するガスの保有顕熱を熱交換器型水蒸気改質装置にて有効利用するため、従来方法に比して廃熱ボイラーの容量差分だけスチーム発生量が減少することになるが、この不足分のスチームは通常のボイラーにて発生

せしめればよく、燃料としての良質なガスおよびナフタ留分の使用は必要でなく低質な重質油で十分であり、燃料の経済化が図られる。また、従来法ではプロセス・ボイラーの容量が過大であるためにシステムのスチーム・バランスをうまくとる必要がある。

さらに、通常はプロセス・ボイラーの約50%に相当する補助ボイラー設備が必要であり、運転開始時には100%稼働するけれども、通常運転時には約40~70%の稼働率であり、設備が有効に利用されておらず、コストの点で無駄がある。しかしながら、本発明の方法の場合にはプロセス・ボイラーの容量が大幅に低下するので、補助としての機能を有する容量相分のボイラー設備を必要としない。従つて、ボイラーの利用率は常時100%とすることが可能となり、設備の有効利用が図られる。また、通常システムではその大量の発生スチームのためにコスト高の復水型スチームタービンを利用しなければならない状況にあるが、本発明の方法ではプロセスボイラーからの

発生スチーム量が少ないため、スチームバランスをとるにあつて特に注意を要せず、場合によつてはモーターによる動力にて各種コンプレッサーの駆動が考えられ、運転費の節約が図られるとともに運転が容易になり、設計段階においてもかなりの簡便化が期待できる。なお、本発明の方法を実施するにあつては既設の装置に第1~第3図に示すような態様で熱交換器型の水蒸気改質装置を取付けたものを利用することができ、大幅な改造を必要としない。

叙上のごとく本発明の方法は、アンモニア合成ガスの製造に極めて有効なものであるということが出来る。

実施例

本発明を第1図および第3図のフローに基づいて実施した結果下記の表の通りとなった。

(第1図の場合)

POSITION	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
TEMP °C	260.0	258.0	208.0	700.0	700.0	550.0	982.6	754.0
PRESS MPa	30.0	30.0	30.0	26.0	24.0	20.0	23.5	22.5
N-CH ₄ (mol/hr)	100.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ O	0.0	2100.0	2100.0	1510.0	1404.0	0.0	1033.0	1033.0
H ₂	0.0	0.0	0.0	741.0	1073.0	0.0	1233.0	1233.0
Ar	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	143.0	0.0	0.0
N ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	532.1	532.1	532.1
CO	0.0	0.0	0.0	81.1	101.1	0.0	845.7	845.7
CO ₂	0.0	0.0	0.0	243.0	237.0	0.0	201.1	201.1
CH ₄	0.0	0.0	0.0	209.4	101.4	0.0	0.0	0.0
TOTAL MOL Flow (mol/hr)	100.0	2100.0	2200.0	2061.1	2077.0	676.0	2032.0	2032.0

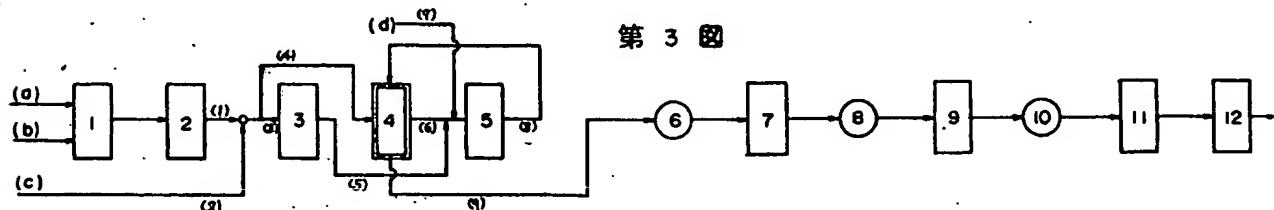
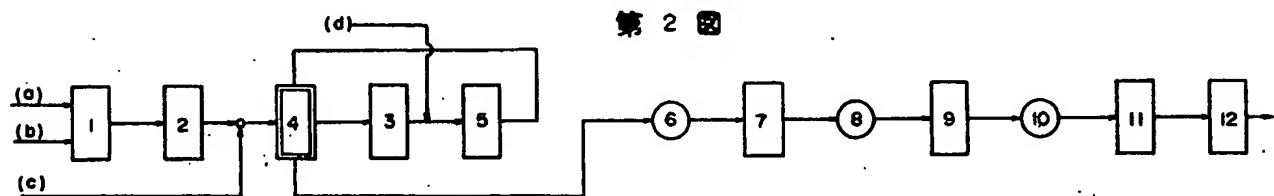
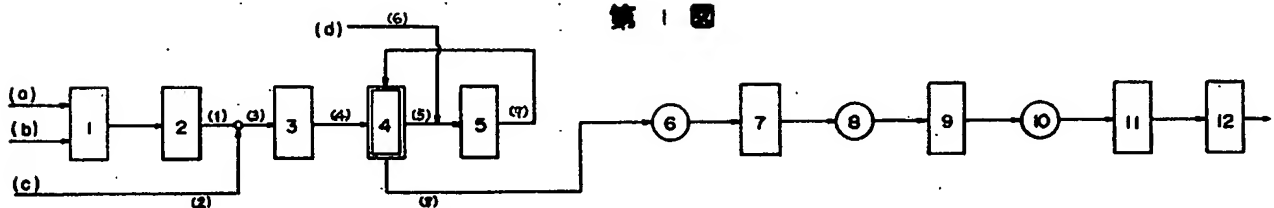
(第3図の場合)

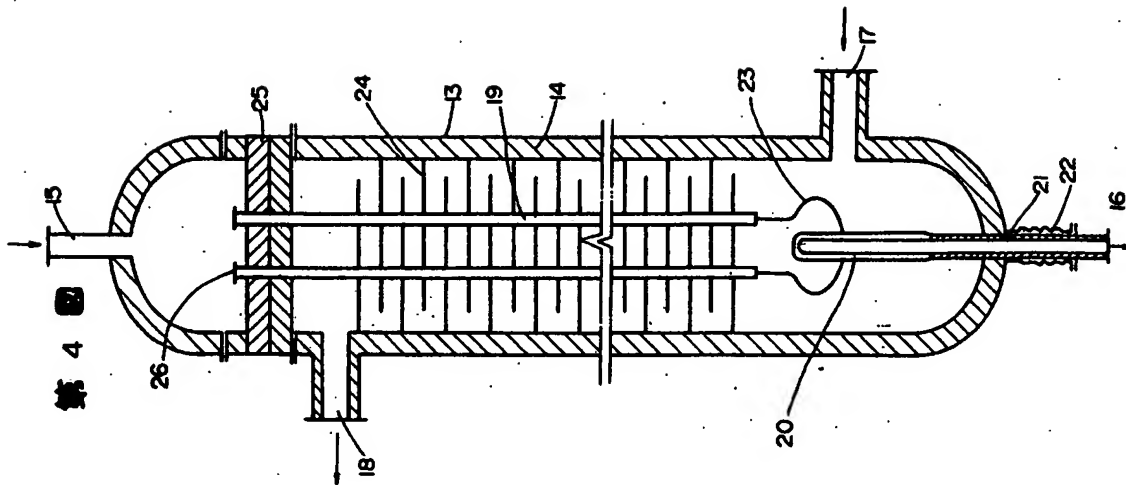
POSITION	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
TEMP. °C	1000	900.0	800.0	700.0	600.0	500.0	400.0	300.0	200.0
PRESS. MPa	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$H_2O, \text{kmol/hr}$	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H_2	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Ar	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O_2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N_2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO_2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH_4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TOTAL MOLE FLOW (kmol/hr)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

4. 図面の簡単な説明

第1図～第3図は本発明の方法のプロセスの各種態様を示す説明図である。第4図は本発明の方法の実施に際して用いる熱交換器型水蒸気改質装置の一例を示す断面図である。

図中、1は原料加熱器、2は脱硫装置、3は外熱式水蒸気改質装置、4は熱交換器型水蒸気改質装置、5は二次改質装置、6は第一廃熱スチーム発生器、7は高温一酸化炭素転化反応器、8は第二廃熱スチーム発生器、9は低温一酸化炭素転化反応器、10は第三廃熱スチーム発生器、11は脱炭酸ガス装置、12はメタン化反応器、13は膜、14は断熱層、15は原料入口、16は改質ガス出口、17は加熱ガス入口、18はその出口、19は触媒管、20は改質ガスマニホールド、21は断熱層、22はエキスパンション・ジョイント、23は高温部細管、24はパツフル、25は管板、26はオリフィスをそれぞれ示す。またaは原料炭化水素、bはリサイクルガス、cはスチーム、dは空気をそれぞれ示す。





手続補正書（自発）

昭和52年4月22日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示

特願昭51-158198

2. 発明の名称

改良されたアンモニア合成ガスの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(528) 千代田化工建設株式会社

4. 代理人

〒103
東京都中央区日本橋本町2丁目5番地
共同ビル（新本町）

(7407) 弁理士 久保田 康 郎

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第4頁9行目の「速やかに」を「有

利に」に訂正する。

(2) 同第7頁10行目の「527」を「528」に訂正する。

(3) 同第11頁6行目の「 $kg \cdot g / ad$ 」を「 $kg / ad \cdot g$ 」に訂正する。

(4) 同第11頁下から4行目の「 $kg \cdot g / ad$ 」を「 $kg / ad \cdot g$ 」に訂正する。

(5) 同第12頁下から2行目の「細管22」を「細管25」に訂正する。

(6) 同第15頁4行目の「細管22」を「細管25」に訂正する。

(7) 同第18頁1行目の「実施例」と同2行目の「本発明を……」の間に次の文を加入する。

「第1図に沿って本発明の方法による合成ガス製造工程の実施概要の一例を説明すれば次のとおりである。まず、原料炭化水素（ここではロヘキサンを使用）(a)は原料加熱器1にて560℃まで予熱され、次いで圧力30 $kg / ad \cdot g$ 、温度250℃のスチーム(b)（フロー番号(2)）が後続の水蒸気改質反応に必要な量だけ導入され予熱した前記原



料炭化水素(フロー番号(1))と混合される。この混合原料はさらに外熱式水蒸気改質装置3の燃焼腐ガスと熱交換して約505℃に昇温され前記外熱式水蒸気改質装置3の触媒反応管に供給される。なお、本実施例においては原料たる α -ヘキサン中に後述する水蒸気改質触媒の使用限界を超える硫黄化合物が含まれていないので、脱硫装置2は用いず、また脱硫のための水素の供給も行なわなかった。

上記外熱式水蒸気改質装置3では水蒸気改質反応により原料炭化水素は水素、一酸化炭素、炭酸ガスおよびメタンに改質され、さらに後述する熱交換器型水蒸気改質装置4においてメタンが二次改質装置5から流出する約980℃の二次改質ガス(フロー番号(7))の廃熱を利用して水素ならびに一酸化炭素に改質され、約780℃のガス(フロー番号(5))となって二次改質装置5へ送られる。このような反応工程を経るために、本発明の方法では従来法における外熱式水蒸気改質装置の出口温度条件よりも低温度にて、また高メタン残量の

状態で外熱式水蒸気改質装置を運転することが可能となったのである。本実施例では外熱式水蒸気改質装置3の出口ガス温度は約700℃を示し、またメタン残量は約20乾量%であった。なお、熱交換器型水蒸気改質装置4を出た改質ガス(フロー番号(5))が二次改質装置5へ導かれる際には前記外熱式水蒸気改質装置3の燃焼腐ガスにより約550℃に予熱された空気(4)(フロー番号(6))と充分に混合される。ここで供給すべき空気量はアンモニア合成に必要な化学量論量、すなわち最終の水素対窒素比が約3.0となるように選択する。前記二次改質装置5では、供給された空気中の酸素と改質ガスの一部が燃焼して高温ガスとなり、その保有顕熱により残存するメタンがさらに水蒸気改質にて水素および一酸化炭素に転化され、その結果、メタンの残存量は極めて微量となる。ここで得られたガスは前述の如く約980℃にて二次改質装置5を出て、前記熱交換器型水蒸気改質装置4の加熱媒体として使用された後、約750℃に冷却される。さらに、このガスは第一廃熱ス

チーム発生器6にてその顕熱によりスチームを発生しながら約350~380℃に冷却され、次の高温一酸化炭素転化反応器7へ供給される。ここで一酸化炭素の大部分が炭酸ガスへ転化される。次いで、第二廃熱スチーム発生器8にて約200~220℃まで冷却され、さらに低温一酸化炭素転化反応器9に供給され、残存一酸化炭素のほとんどが炭酸ガスへ転化される。その結果、ガス中の炭酸ガスはその大部分が脱炭酸ガス装置11にて除去される。かくして得られた合成ガス中には一酸化炭素および炭酸ガスが微量含有されているが、これをさらにメタン反応器12に導入して一酸化炭素および炭酸ガスをメタン化して所望の合成ガスとし、しかる後に後述するアンモニア合成反応工程へ供給する。

なお、さらに本発明者らは第3図に示すような工程に沿って本発明の方法を実施した。運転条件ならびに得られた合成ガスの組成の詳細は下表のとおりである。」

(8) 同第18頁の表中の「POSITION」を「フロ

ー番号」に、「TEMP℃」を「温度(℃)」に、「PRES kg/cm^2 」を「圧力(kg/cm^2)」に、「TOTAL MOL.FLOW」を「全モル流量」に訂正する。

(9) 同第19頁の表を次のように訂正する。

(第1開の場合)

フー番号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
温度 (°C)	540.0	250.0	505.0	505.0	750.0	750.0	550.0	973.2	555.4
圧力 (kg/cm ² G)	50.0	50.0	50.0	50.0	24.0	24.0	50.0	25.5	24.5
$N-C_2H_5$ (kg-mol/h)	100.0	0.0	51.2	48.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ O	0.0	2100.9	454.5	1445.7	440.4	975.1	0.0	1552.1	1552.1
H ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	52.4	721.2	0.1	1255.3	1255.3
Ar	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.4	6.4	6.4
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	143.0	0.0	0.0
N ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	551.6	551.6	551.6
CO	0.0	0.0	0.0	0.0	5.4	120.2	0.0	541.4	541.4
CO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	7.8	176.2	0.2	254.0	254.0
CH ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	5.2	114.7	0.0	4.9	4.9
全モル流量 (kg-mol/h)	100.0	2100.9	495.5	1514.5	953.8	2102.4	461.3	3928.7	3928.7

(以上)